

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA DRUTÓW ZE STALI NIERDZEWNEJ PRZEZNACZONYCH DLA ORTOPEDII

ANNA SZUŁA¹, JOANNA PRZONDZIOŃ¹, WITOLD WALKE²

¹POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
KATEDRA MODELOWANIA PROCESÓW I INŻYNIERII MEDYCZNEJ,
UL. KRASIŃSKIEGO 8, 40-019 KATOWICE

²POLITECHNIKA ŚLĄSKA, I
NSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE

[*Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 103-105*]

Wstęp

Współczesną medycynę charakteryzuje ciągle rozwijający się nowoczesnych technik diagnostycznych oraz metod leczenia. Postęp ten związany jest z intensywnym rozwojem inżynierii materiałowej, która zajmuje się między innymi tworzeniem nowoczesnych materiałów dla medycyny. Jak dotąd najpowszechniej stosowane w medycynie są materiały metalowe. Najczęściej używa się ich jako narzędzi chirurgicznych i osprzętu medycznego, ale przede wszystkim znajdują one szerokie zastosowanie w implantologii, zastępując uszkodzone części tkanek czy kości. Jako implanty dla ortopedii szeroko stosowane są różnego rodzaju druty i wyroby z drutu [1÷4].

Celem niniejszej pracy była ocena odporności na korozję elektrochemiczną drutów o zmodyfikowanej powierzchni wykonanych ze stali nierdzewnej typu Cr-Ni-Mo w gatunku X2CrNiMo 17-12-2, powszechnie stosowanej na implanty, w zależności od umocnienia zadawanego w procesie ciągnięcia. Badania realizowano w środowisku imitującym tkankę kostną człowieka [1÷3].

Materiał i metodyka badań

Ponieważ druty ze stali nierdzewnych mogą być one przeznaczone na gwoździe śródszpikowe, druty do wiązania odłamów kostnych, elementy stabilizatorów zewnętrznych, czy też jako implanty stosowane w stabilizacji kręgosłupa, interesującym zagadnieniem jest ustalenie związku między odkształceniem zadawanym w procesie ciągnięcia, a odpornością na korozję elektrochemiczną. Materiałem wyjściowym do badań była przesycona walcówka średnicy 5,5mm wykonana ze stali w gatunku X2CrNiMo 17-12-2. Walcówkę ciągnięto do średnicy 1,35mm. Po każdym ciągu odcinano próbki do badań korozyjnych. Próbki drutu różniły się zadaniem odkształceniem.

Próbki poddano zabiegowi szlifowania, które realizowano przy użyciu papieru ściernego o granulacji 320, 500, 800. Próbki zostały oczyszczone w płuczce ultradźwiękowej. Następnie przeprowadzono polerowanie elektrochemiczne. Każdą z próbek polerowano w roztworze do polerowania stali w temperaturze 50°C, przez ok. 15min. Natężenie prądu wynosiło 3÷6A. Po procesie polerowania elektrochemicznego próbki ponownie oczyszczone w płuczce ultradźwiękowej. Następnie próbki poddano pasywacji powierzchni w kwasie azotowym w czasie 60min. Metal reagował z kwasem, tworząc powłokę tlenkową, która uniemożliwiała dalszą reakcję. Ocenę odporności na korozję wżerową ciągniętych drutów ze stali Cr-Ni-Mo dokonano przy wyko-

CORROSION RESISTANCE OF WIRE MADE OF STAINLESS STEEL FOR ORTHOPAEDICS

ANNA SZUŁA¹, JOANNA PRZONDZIOŃ¹, WITOLD WALKE²

¹SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF PROCESS MODELLING AND MEDICAL ENGINEERING,
8 KRASIŃSKIEGO STR., 40-019 KATOWICE, POLAND

²SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
18A KONARSKIEGO STR., 44-100 GLIWICE, POLAND

[*Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 103-105*]
Introduction

Current medicine is characterised by ongoing development of modern diagnostic techniques and treatment methods. This progress is connected with the intensive development in materials engineering that deals among other things with the creation of modern materials for medicine. So far, the most popular materials used in medicine have been metallic materials. They are used most frequently as surgical tools and medical appliances, but most of all they are widely used in implantology, where they replace damaged parts of tissue or bone. A variety of wire and wire products is used as implants in orthopaedics [1÷4].

The purpose of this research is to evaluate electrochemical corrosion resistance of wire with modified surface, made of stainless steel of Cr-Ni-Mo type, grade X2CrNiMo 17-12-2, widely used in implants, depending on hardening created in the process of drawing. Tests have been carried out in the environment imitating human osseous tissue [1÷3].

Material and methods

Because stainless steel wires may be used as intraosseous nails, wire for bone fragments binding, elements of external stabilisers or as implants used in spine stabilization, an interesting issue is determination of the relation between strain resulting in drawing process and electrochemical corrosion resistance. Initial material for the tests was supersaturated wire rod with diameter of $d_0=5,5\text{mm}$, made of steel grade X2CrNiMo 17-12-2. Wire rod was drawn up to the diameter of $d_0=1,35\text{mm}$. After each drawing samples for corrosive tests were cut off. Wire samples differed in the applied strain.

Samples were grounded, which was executed by means of abrasive paper with granulation of 320, 500, 800. Samples were washed in ultrasound washer. Then they were electrochemically polished. Each sample was polished in solution in the temperature of 50°C, by ca. 15min. Current intensity was 3÷6A. After electrochemical polishing samples were washed in ultrasound washer. Next, samples were passivated in nitric acid for 60min. Metal reacted to the acid, creating a coat that prevented further reaction. Evaluation of pitting corrosion resistance of tested wire made of Cr-Ni-Mo steel was made with the employment of electrochemical tests system VoltaLab® PGP 201 made by Radiometr. Tests carried out in Tyrode solution, simulating human bone tissue, in the temperature of 37±1°C and pH 6,9.

rednica drutu, d Wire diameter, d [mm]	Odształcenie logarytmiczne w procesie ciągnięcia ϵ_c Logarithmic strain in the drawing process ϵ_c	Potencjał korozyjny, E_{corr} Corrosion potential, E_{corr} [Mv]	Potencjał przebicia, E_{np} Breakdown potential, E_b [Mv]	Opór polaryzacyjny, R_p Polarisation resistance R_p [k cm ²]	Gęstość prądu korozyjnego, i_{corr} Corrosion current density, i_{corr} [μA/cm ²]	Szybkość korozji, corr. Corrosion rate [μm/Year]
5,5	-	+187	+1200	4580	0,001	0,01
4,3	0,49	+131	+1120	4492	0,001	0,02
3,0	1,21	+47	+730	4220	0,002	0,04
2,5	1,58	+41	+650	3970	0,006	0,08
2,2	1,83	-1	+600	3610	0,007	0,08
2,0	2,02	-24	+582	3690	0,007	0,08
1,85	2,18	-109	+521	3240	0,008	0,09
1,65	2,41	-115	+480	3190	0,008	0,09
1,45	2,67	-137	+440	3180	0,008	0,09
1,35	2,81	-183	+392	2820	0,009	0,11

TABELA 1. Wyniki badań odporności na korozję wżerową.
TABLE 1. Pitting corrosion resistance test results.

rzystaniu systemu do badań elektrochemicznych VoltaLab® PGP 201 firmy Radiometr. Badania przeprowadzono w roztworze Tyroda, symulującym tkankę kostną człowieka, w temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ i pH 6,9.

Wyniki badań

Wyniki badań elektrochemicznych dla próbek o średnicy 5,5mm (walcówka) – 1,35mm (końcowa średnica drutu po procesie ciągnięcia) przeprowadzone w roztworze Tyroda wykazały wpływ umocnienia na odporność korozyjną drutów. Potencjał otwarcia EOCP dla wszystkich badanych próbek ustalał się po 30 minutach.

Średnia wartość potencjału korozyjnego walcówki średnicy $d_0=5,5$ mm występuje na poziomie $E_{\text{kor}}=+187\text{mV}$, natomiast średnia wartość potencjału przebicia $E_b=+1200\text{mV}$. Wartości gęstości prądu korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego wynoszą odpowiednio: $i_{\text{corr}}=0,001\mu\text{A}/\text{cm}^2$ i $R_p=4580\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Średnia szybkość korozji dla walcówki wynosi $\text{corr}=0,01\mu\text{m}/\text{rok}$.

Średnia wartość potencjału korozyjnego drutu średnicy $d_0=1,35\text{mm}$ wynosi $E_{\text{kor}}=-183\text{mV}$. Wyznaczona wartość potencjału przebicia wynosi $E_b=+392\text{mV}$. Średnia gęstość prądu korozyjnego wynosi $i_{\text{corr}}=0,009\mu\text{A}/\text{cm}^2$, a opór polaryzacyjny $R_p=2820\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Średnia szybkość korozji drutu wynosi $\text{corr}=0,11\mu\text{m}/\text{rok}$.

Wyniki badań odporności na korozję wżerową drutów elektrolitycznie polerowanych i chemicznie pasywowanych przedstawia TABELA 1.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potencjodynamiczne w roztworze Tyroda dostarczyły informacji o odporności korozyjnej pasywowanych drutów wykonanych ze stali nierdzewnej typu Cr-Ni-Mo w gatunku X2CrNiMo17-12-2 o różnicowanym umocnieniu. Analiza porównawcza otrzymanych pomiarów wykazała, że zachodzące w procesie ciągnięcia umocnienie odształceniowe materiału ma znaczący wpływ na odporność korozyjną próbek. Najlepszymi właściwościami korozyjnymi charakteryzowała się walcówka średnicy $d_0=5,5\text{mm}$.

Results

Electrochemical tests results for samples with diameter of $d_0=5,5\text{mm}$ (wire rod) – $d_0=1,35\text{mm}$ (final diameter of the wire after drawing process) carried out in Tyrode solution proved the influence of hardening on wire corrosion resistance. Open circuit potential EOCP for all tested samples was established after 30 minutes.

Average value of corrosion potential of wire rod with diameter of $d_0=5,5\text{mm}$ is at the level of $E_{\text{kor}}=+187\text{mV}$, whereas average value of breakdown potential $E_b=+1200\text{mV}$. Corrosive current density value and polarisation resistance value are, respectively: $i_{\text{corr}}=0,001\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $R_p=4580\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Average corrosion rate for wire rod is $\text{corr}=0,01\mu\text{m}/\text{year}$.

Average value of corrosion potential of wire rod with diameter $d_0=1,35\text{mm}$ is $E_{\text{kor}}=-183\text{mV}$. Established value of breakdown potential is $E_b=+392\text{mV}$. Average corrosive current density is $i_{\text{corr}}=0,009\mu\text{A}/\text{cm}^2$, and polarisation resistance $R_p=2820\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Average corrosion rate of the wire is $\text{corr}=0,11\mu\text{m}/\text{year}$.

Pitting corrosion resistance test results for wire after electrolytic polishing and chemical passivation are shown in TABLE 1.

Summary

Potentiodynamic tests carried out in Tyrode solution are the source of information concerning corrosion resistance of passivated wire made of stainless steel of Cr-Ni-Mo type, grade X2CrNiMo17-12-2, with varied hardening. Comparative analysis of obtained test results showed that material strain hardening arising as the result of the drawing process influences samples corrosion resistance to a great extent. Wire rod with diameter of $d_0=5,5\text{mm}$ features the best corrosion properties.

Together with the increase in strain in the process of drawing, decrease in corrosion potential, perforation potential and polarisation resistance were observed. Moreover, increase in corrosive current density and corrosion rate were observed.

Completed tests can be directly applied because they combine technological process of manufacturing of wire

Wraz ze wzrostem odkształcenia w procesie ciągnięcia zaobserwowano spadek potencjału korozyjnego, potencjału przebiccia oraz oporu polaryzacji. Stwierdzono również wzrost gęstości prądu korozyjnego i szybkości korozji.

Zrealizowane prace mają bezpośredni efekt aplikacyjny, ponieważ łączą proces technologiczny wytwarzania drutów dla ortopedii z ich właściwościami korozyjnymi. Ponieważ druty na implanty ortopedyczne powinny charakteryzować się odpowiednimi dla danego zastosowania właściwościami mechanicznymi, a od nich przede wszystkim zależna jest technologia ciągnięcia, nie jest możliwe wpływanie na ich odporność korozyjną odkształceniem zadawanym w procesach przeróbki plastycznej na zimno. Stwierdzono, że w każdym przypadku, niezależnie od zachodzącego umocnienia odkształceniowego obserwuje się występowanie wżerów korozyjnych. Świadczy to o niskiej odporności korozyjnej stali austenitycznej na korozję elektrochemiczną w środowisku płynów ustrojowych. Wyniki badań świadczą o konieczności stosowania powłok ochronnych na druty wykonane z chromowo-niklowo-molibdenowej stali odpornej na korozję.

for orthopaedics with its corrosion properties. As wire for orthopaedic implants should feature certain mechanical properties typical for certain application, and drawing technology is dependent mostly on those properties, it is not possible to affect its corrosion resistance by means of strain applied in the process of cold metal forming. It has been found that in each case, irrespective of strain hardening that took place, corrosion pits were observed. It proves that austenitic steel has low electrochemical corrosion resistance in the environment of body fluids. It has been found that in each case, irrespective of strain hardening that took place, corrosion pits were observed. It proves that austenitic steel has low electrochemical corrosion resistance in the environment of body fluids. Test results show that wire made of chrome-nickel-molibden steel need to be covered with protective coating.

Piśmiennictwo

- [1.] Kaczmarek W., Walke W., Kajzer W., Chemical composition of passive layers formed on metallic biomaterials, Arch. Mater. Sci. Eng. 5, 2007, pp. 273+276.
[2.] Kajzer W., Krauze A., Walke W., Marciniak J., Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 1/2, 2006, pp. 115+118.

References

- [3.] Marciniak J., Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, s. 68+315.
[4.] Marciniak J., Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery. Engineering of Biomaterials 1, 1997, pp. 12+20.

NANOSTRUKTURALNA WARSTWA TLENKOWA OTRZYMYWANA METODĄ ANODOWANIA NA TYTANIE I JEGO STOPIE Z NIOBEM

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK^{1*}, IZABELA GŁAZOWSKA¹, AGNIESZKA KACZMAREK¹, TOMASZ KLEKIEL¹, KAZIMIERZ KOWALSKI²

¹UNIwersytet Zielonogórski, Wydział Mechaniczny, ul. Licealna 9, 65-417 Zielona Góra

²Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Inżynierii Powierzchni i Analiz Materiałów Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

*MAILTO: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono rezultaty zastosowania metody utleniania elektrochemicznego do formowania warstwy nanorurek na tytanie i jego implantowym stopie z niobem Ti6Al7Nb. Celem prowadzonych badań było porównanie efektów anodowania 2 materiałów implantowych, o zróżnicowanym składzie chemicznym i fazowym, a zwłaszcza stwierdzenie, czy metoda ta pozwala na wprowadzenie fosforanów do nanorurkowej warstwy wierzchniej dla stymulacji osteointegracji. Anodowanie prowadzono w 1M roztworze kwasu fosforowego z dodatkiem 0,4%wt. kwasu fluorowodorowego. Porównanie właściwości warstw nanostrukturalnych na tytanie i jego stopie z niobem oparto na analizie obrazów otrzymanych me-

NANOSTRUCTURAL OXIDE LAYER FORMED BY ANODIZING ON TITANIUM AND ITS IMPLANT ALLOY WITH NIOBIUM

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK^{1*}, IZABELA GŁAZOWSKA¹, AGNIESZKA KACZMAREK¹, TOMASZ KLEKIEL¹, KAZIMIERZ KOWALSKI²

¹UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING 9 LICEALNA STR., 65-417 ZIELONA GÓRA, POLAND

²AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF METAL ENGINEERING AND INDUSTRIAL COMPUTER SCIENCE, DEPARTMENT OF SURFACE ENGINEERING AND MATERIALS CHARACTERIZATION

30 MICKIEWICZA AVE., 30-059 CRACOW, POLAND

*MAILTO: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Abstract

In this work the results of studies on the use of electrochemical oxidation method to form layer of nanotubes on titanium and its Ti6Al7Nb alloy are presented. The aim of the studies was to compare the effect of anodising of 2 implant materials of different chemical and phase composition, and to confirm whether the anodising method allows to introduce phosphates into the nanotubes in order to enhance the osteointegration. Anodising was performed in 1M H₃PO₄ solution with the addition of 0.4%wt of HF. The comparison of nanotube layers properties was based on the analysis of SEM images and EDS results, as well as on the